

## ELMAR PROFFT und HANS-JOACHIM STEINBACH

### Über die Chlormethylierung der *o*-Kresyl-thioäther und deren Umsetzungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie  
Leuna-Merseburg

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

Alkyl-*o*-kresyl-thioäther wurden mit Paraformaldehyd und Zinkchlorid in die entsprechenden *p*-Chlormethyl-Derivate übergeführt. In diesen wurde das Chlor durch Umsetzung mit Piperidin bzw. Pyridin durch den Piperidino- bzw. Pyridinorest, durch Umsetzung mit Kaliumhydrogensulfid durch den Mercapto-rest ersetzt, während durch Sommelet-Reaktion 2-Methyl-4-alkyl-mercapto-benzaldehyde erhalten wurden.

Im Jahre 1954 wurde bei umfangreicheren Arbeiten über die Thiokresole<sup>1)</sup> festgestellt, daß sich *o*-Kresyl-thioäther leicht chlormethylieren lassen (nicht veröffentlicht). Diese Arbeiten haben wir jüngst wieder aufgenommen. U. W. sind bislang in der Literatur noch keine Chlormethyl-Verbindungen von Äthern des Thio-*o*-kresols beschrieben worden. Von sauerstoffhaltigen Verbindungen wurden u. a. in der letzten Zeit chlormethyliert: die Alkyl-*o*-kresyl-äther von A. L. MNDSHOJAN und A. AROJAN<sup>2)</sup>, die Alkoxybenzole von E. PROFFT und R. DRUX<sup>3)</sup> sowie die 4-Alkoxy-acetophenone, ebenfalls von E. PROFFT und R. DRUX<sup>4)</sup>.

Ausgangsprodukte für die Chlormethylierung waren die durch Verätherung von Thio-*o*-kresol mit Alkylbromiden<sup>5)</sup> gut zugänglichen *o*-Kresyl-thioäther. Folgende Äther wurden chlormethyliert: Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Hexyl-*o*-kresyl-thioäther.

Es gelingt nicht, die Chlormethylgruppe analog zur Chlormethylierung der Alkoxybenzole mit Paraformaldehyd und Salzsäure einzuführen, auch nicht bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40–45° und 6–8stdg. Einwirkung. Dabei erhält man das Ausgangsprodukt fast unverändert zurück. Weitere Temperaturerhöhung läßt nur kleine Mengen (5–10% d. Th.) an Chlormethylverbindungen entstehen. Dagegen gelingt die Chlormethylierung der *o*-Kresyl-thioäther durch Zusatz von Zinkchlorid bei zweckmäßiger Erhöhung der Umsetzungstemperatur auf 60–65° und der zeitlichen Dauer auf ~12 Stdn. Die Ausbeuten liegen bei den einzelnen Alkylderivaten zwischen 58 und 90% d. Th. (vgl. Tab. 1). Es wurde ohne Lösungsmittel in konz. Salzsäure bei gutem Rühren gearbeitet.

Unter den gewählten Bedingungen tritt eine Chlormethylgruppe in *p*-Stellung zur Thioäthergruppe in das Molekül ein. Bildung höher chlormethylierter Verbindungen

1) E. PROFFT, Chem. Techn. 6, 366 [1954].

2) Nachr. Akad. Wiss. ArmenSSR, Ser. physik-math., naturwiss. techn. Wiss. 8, Nr. 6, 29 [1955]; zit. nach C. 1957, 3505.

3) J. prakt. Chem. [4] 3, 274 [1956].

4) J. prakt. Chem. [4] 4, 236 [1957].

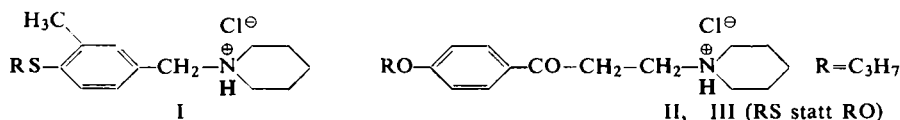
5) E. PROFFT, Chem. Techn. 5, 239 [1953].

wurde nicht beobachtet. Nach beendeter Umsetzung muß die sich abscheidende chlormethylierte Verbindung durch sorgfältiges Auswaschen vom Zinkchlorid befreit werden, sonst kommt es während der Destillation zu starker Verharzung. Die Reaktion verläuft umso schwieriger, je größer der Alkylrest ist. Unter gleichbleibenden Bedingungen betrug z. B. die Ausbeute an 3-Methyl-4-n-hexylmercapto-benzylchlorid nur 30.5% d. Th., wobei sich aus dem Reaktionsgemisch ein größerer Teil des Einsatzproduktes wiedergewinnen ließ. Erhöhung des Zinkchlorid-Anteils sowie Steigerung der Temperatur waren ohne Erfolg. Durch Verlängerung der Reaktionszeit von 12<sup>1</sup>/<sub>2</sub> auf 36 Stdn. konnte die Ausbeute indessen auf ~60% d. Th. verbessert werden. Als Nebenprodukt wurde nicht ganz reines 3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-n-hexylmercapto-diphenylmethan (Sdp.<sub>11</sub> 300–312°) in einer Ausbeute bis zu 38% d. Th. isoliert.

3-Methyl-4-isopropylmercapto-benzylchlorid konnte mit Alkalien in fast quantitativer Ausbeute in den 3-Methyl-4-isopropylmercapto-benzylalkohol übergeführt werden. Da sich bei früheren Arbeiten gewisse schwefelhaltige aromatische Substanzen in Verbindung mit der Isopropylgruppierung als Insekticide erwiesen hatten, wurde der Isopropyläther dargestellt. Entgegen der Erwartung war diese Substanz mit zwei Isopropylgruppen im Molekül nicht insekticid.

Mit Piperidin ließen sich die 3-Methyl-4-alkylmercapto-benzylchloride in alkalischer Lösung umsetzen. Bei Verwendung von Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Natrium- oder Kaliumhydroxyd erhielt man Ausbeuten von nur 60–70% d. Th.; eine nahezu quantitative Umsetzung wurde durch Anwendung von 50-proz. Natronlauge und mehrstündiges Erhitzen auf 150° erreicht. Die *N*-[3-Methyl-4-alkylmercapto-benzyl]-piperidine ließen sich in Benzollösung durch Methyljodid am Stickstoff methylieren. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ihre absolut-ätherische Lösung wurden die entsprechenden Hydrochloride (I) in guten Ausbeuten gewonnen.

Auf Grund einer gewissen Ähnlichkeit im Bau der Hydrochloride I mit den Falicainen (II) bzw. Thiofalicainen (III) (allerdings fehlt die entscheidende Carbonylgruppe), wurde vermutet, daß diese Verbindungen ebenfalls anästhetische Eigenschaften besitzen könnten. I wie



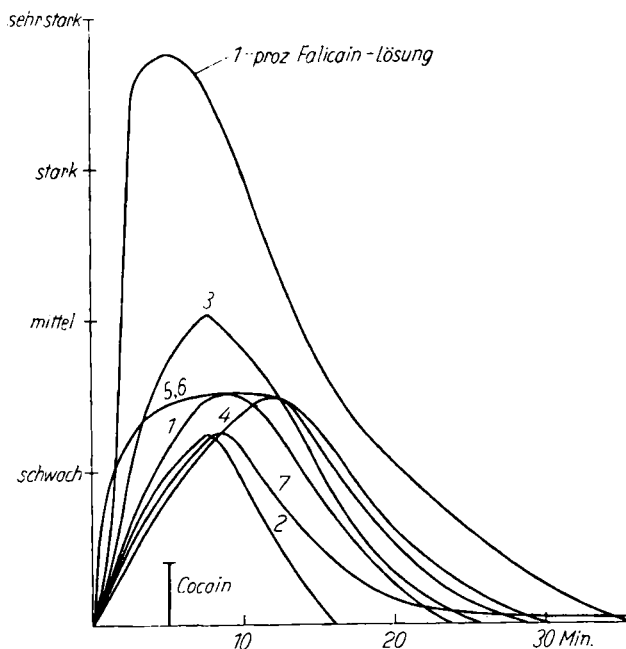
II bzw. III enthalten sowohl die für die pharmakologische Wirkung notwendige aliphatisch-heterocyclische Seitenkette, als auch die Alkoxy- bzw. Alkylmercaptogruppierung. Wie die Prüfung im Zungentest zeigte, ist oberflächenanästhetische Wirkung (nur diese wurde untersucht) in beträchtlichem Umfang vorhanden, und zwar drei- bis nahezu fünfmal stärker als beim Cocain.

Das Falicain wird in seiner Wirksamkeit nicht erreicht. Die beste Wirkung zeigt das 4-Butyl-Derivat. Sie erreicht etwa 50% der Wirksamkeit des Falicains. Innerhalb der Reihe bestehen unter den einzelnen Homologen jedoch geringe Unterschiede in der oberflächenanästhetischen Wirkung und auch, abgesehen von 2, in der Wirkungsdauer.

Es wurde indessen bei den Anästhesieprüfungen ein mehr oder weniger starkes Brennen der Lösungen auf der Zunge beobachtet. Beim Hexyl-Derivat wurde die Zunge wund, so daß eine genaue Stärke der Anästhesie nicht mehr anzugeben ist. Insofern ist die Kurve 7 fraglich \*).

\*) Für die Ausführung der Anästhesieprüfungen danken wir Herrn E. LIEBERUM.

Durch entsprechende Umsetzungen mit Pyridin konnten weiterhin *N*-[3-Methyl-4-alkyl-mercapto-benzyl]-pyridiniumchloride gewonnen werden, Substanzen von potentieller bakterio-statischer Wirkung.



Oberflächenanästhetische Wirkung (geprüft im Zungentest) von *N*-[3-Methyl-4-alkyl-benzyl]-piperidin-hydrochloriden (I) im Vergleich zum Cocain und Falicain. Alkyl = Propyl (1), Isopropyl (2), Butyl (3), Isobutyl (4), Amyl (5), Isoamyl (6), Hexyl (7)

Die Sommelet-Reaktion, die von E. PROFFT und R. DRUX<sup>6)</sup> auf die 4-Alkoxybenzylchloride angewandt wurde, erwies sich auch für die Darstellung der 3-Methyl-4-alkylmercapto-benzaldehyde als geeignet. Da das Verhältnis 1 Mol. Chlormethylverbindung:2 Moll. Hexamethylentetramin nur ~43% Ausbeute lieferte, wurde es auf 1:3 erhöht und so bis zu 86% d. Th. erzielt (s. Tab. 4).

Die Aldehyde ließen sich durch wäßrige Natriumhydrogensulfidlösung in die Hydrogensulfid-Additionsverbindungen überführen und konnten daraus durch verdünnte Säuren oder Laugen wieder freigesetzt werden. Auch der Kondensation mit Malonsäure sind sie zugänglich. So lieferte der 3-Methyl-4-isopropylmercapto-benzaldehyd bei der Umsetzung mit Malonsäure in Pyridin in glatter Reaktion und guter Ausbeute 3-Methyl-4-isopropylmercapto-zimtsäure.

Nicht methylierte Aldehyde wurden von R. FUSCO und R. TRAVE durch Alkylierung von 4-Mercapto-benzaldehyd dargestellt<sup>7)</sup>. Die Thiosemicarbazone dieser Verbindungen zeigten in Konzentrationen von 1–2.5 µg/ccm *in vitro* Hemmwirkung auf Tuberkelbazillen.

Die gewonnenen neuen Aldehyde ließen sich durch Kochen mit Thiosemicarbazid in alkoholischer Lösung in Thiosemicarbazone überführen.

<sup>6)</sup> J. prakt. Chem. [4] 3, 275 [1956].

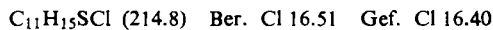
<sup>7)</sup> Ann. Chimica 41, 139 [1951].

Durch Umsetzung der 3-Methyl-4-alkylmercapto-benzylchloride mit Kaliumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung wurden die entsprechenden 3-Methyl-4-alkylmercapto-benzylmercaptane erhalten. Diese erwiesen sich als äußerst sauerstoffempfindlich. Sowohl durch Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, als auch im Ölpumpenvakuum gereinigte Produkte färbten sich schon wenige Stunden später unter Ausscheidung schwarzer Substanzen (Disulfide), die sich nicht mehr in Natronlauge lösten, dunkelrot. Die Benzylmercaptane sind indessen in Gestalt der Mercaptide beständig.

In der Hoffnung, durch Verätherung der substituierten Alkylmercapto-benzylmercaptane zu fungicid oder insekticid wirksamen Substanzen zu gelangen, wurden sie mit Alkylbromiden und Natronlauge in [3-Methyl-4-alkylmercapto-benzyl]-alkylthioäther übergeführt, was in Ausbeuten von 74–93% d. Th. gelang. Im Gegensatz zu der Erwartung besitzen indessen Verbindungen dieses Typs gegenüber Fliegen eine ungenügende Wirkung; auch sind sie insekticid fast unwirksam im Kornkäfer- und Reismehlkäferstest\*). Sie besitzen auch in den höheren Gliedern einen unangenehmen, anhaftenden Geruch.

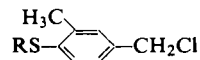
### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3-Methyl-4-n-propylmercapto-benzylchlorid:* In ein Gemisch von 16.6 g ( $1/10$  Mol) *n-Propyl-o-kresyl-thioäther* mit 100 ccm konz. Salzsäure, 3 g Zinkchlorid und 10 g *Paraformaldehyd* wurde unter starkem Rühren während 12.5 Stdn. bei 60–65° ein kräftiger *HCl*-Strom eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion schied sich die Chlormethyl-Verbindung auf der Lösung ab; sie wurde abgetrennt, dreimal mit Wasser und sodann mit 5-proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Das Washwasser wurde nachgeäthert und die äther. Lösung mit dem abgetrennten Öl vereinigt. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde durch Vak.-Destillation des Rückstands eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit bei  $\text{Sdp.}_{12}$  163–165° erhalten. Ausb. 19.2 g (89.3% d. Th.).



Über weitere substituierte Benzylchloride, die nach der gleichen Methode dargestellt wurden, unterrichtet Tab. 1.

Tab. 1. 3-Methyl-4-alkylmercapto-benzylchloride



Alkylrest (R)	Mol.-Gew.	Ausb. in % d. Th.	Sdp.°C/Torr	Cl-Analysen ber. gef.	
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClS	214.8	87.1	150 – 153/10	16.51 16.62
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClS	228.8	64.0	172 – 174/10	15.49 15.44
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClS	228.8	68.8	166 – 168/12	15.49 15.37
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClS	242.8	77.4	190 – 193/11	14.65 14.58
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClS	242.8	60.5	180 – 182/11	14.65 14.70
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> ClS	256.9	58.6	198 – 201/12	13.61 13.74

*3-Methyl-4-isopropylmercapto-benzylalkohol:* Die Lösung von 21.4 g *3-Methyl-4-isopropylmercapto-benzylchlorid* in 100 ccm Äthanol wurde mit 10 g 50-proz. Natronlauge 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde

\*) Wir danken Herrn Dr. KRAMER, VEB Farbenfabrik Wolfen, für die Durchführung dieser Prüfungen.

mehrfach mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers und Destillation i. Vak. blieb eine farblose, geruchlose Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{10}$  154–157°. Ausb. 19.3 g (98.7% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OS}$  (196.2) Ber. S 16.34 Gef. S 16.65

*[3-Methyl-4-isopropylmercapto-benzyl]-isopropyl-äther*: 19.6 g des Alkohols, gelöst in 20 g 44-proz. Natronlauge wurden unter Rühren und Kühlung langsam mit 30 g *Isopropylbromid* versetzt. Das Gemisch wurde unter weiterem Rühren 8.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wurden die Schichten getrennt, die ölige Schicht in Äther aufgenommen, der Extrakt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Vakuumdestillation wurde eine farblose und geruchlose Flüssigkeit ( $\text{Sdp}_{10}$  163–166°) erhalten. Ausb. 20.7 g (86.8% d. Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OS}$  (238.4) Ber. S 13.45 Gef. S 13.27

*N-[3-Methyl-4-propylmercapto-benzyl]-piperidin*: 8.5 g *Piperidin* ( $1/10$  Mol) wurden mit 8.0 g 50-proz. Natronlauge versetzt. Unter Kühlung wurden langsam 21.5 g *3-Methyl-4-n-propylmercapto-benzylchlorid* ( $1/10$  Mol) zugefügt. Nach 3stdg. Kochen bei 150° unter Rückfluß wurden die Schichten getrennt, die ölige Phase in Äther aufgenommen, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel vertrieben. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert; Ausb. 26.3 g (fast quantitativ) einer öligen, fast farblosen Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch,  $\text{Sdp}_{11}$  199–202°.

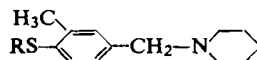
$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NS}$  (263.5) Ber. S 12.17 Gef. S 12.56

*Hydrochlorid*: Schmp. 160°.

*Jodmethylat*: Schmp. 159°.

Homologe vgl. Tab. 2.

Tab. 2. *N*-[3-Methyl-4-alkylmercapto-benzyl]-piperidine



Alkylrest (R)	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Sdp.°C/Torr	S-Analysen*) ber. gef.	Hydrochlorid Schmp. (°C)	Jodmethylat Schmp. (°C)
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NS	263.5	190–194/11	12.17 11.94	164	147
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NS	277.5	209–213/11	11.56 11.80	144	135
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NS	277.5	205–209/11	11.56 11.61	157	131
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NS	291.5	220–225/11	11.00 11.01	140	124
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NS	291.5	215–220/11	11.00 11.42	150	117
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> NS	305.5	239–244/14	10.49 10.61	132	107

\*) Die Ausbeuten sind fast quantitativ.

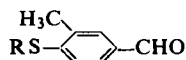
Tab. 3. *N*-[3-Methyl-4-alkylmercapto-benzyl]-pyridiniumchloride.  $1/50$  Mol *3-Methyl-4-alkylmercapto-benzylchlorid*, 2 g *Pyridin*, 10 ccm Äthanol und 12 ccm Benzol wurden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wurden farblose Blättchen erhalten, die aus Äthanol umkristallisiert wurden

Alkylrest	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Cl-Analysen ber. gef.
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> ClNS	293.9	85.4	163	12.07 11.95
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> ClNS	293.9	81.0	86	12.07 12.15
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> ClNS	307.9	91.7	117	11.51 11.49
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> ClNS	307.9	89.5	105	11.51 11.47

*3-Methyl-4-n-propylmercapto-benzaldehyd*: 5.37 g ( $\frac{1}{40}$  Mol) *3-Methyl-4-n-propylmercapto-benzylchlorid* wurden mit 10.5 g *Hexamethylenetetramin* und 22.5 ccm 50-proz. Essigsäure 3 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Zugabe von 8 ccm konz. Salzsäure wurde weitere 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Danach wurden die Schichten getrennt. Die ölige Phase wurde in Benzol aufgenommen, mehrfach mit Wasser, dann mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Destillation i. Vak. wurde eine farblose, ölige Flüssigkeit erhalten, die sich an der Luft rasch dunkel färbte; Sdp.<sub>12</sub> 190–193°. Ausb. 4.2 g (86.4% d. Th.).

$C_{11}H_{14}OS$  (194.3) Ber. S 16.49 Gef. 16.18

Tab. 4. 3-Methyl-4-alkylmercapto-benzaldehyde



Alkyl-rest (R)	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Ausb. in % d. Th.	Sdp. °C/Torr	S-Analysen ber. gef.
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> OS	194.3	67.2	184–187/14	16.49 16.68
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> OS	208.3	77.5	187–192/12	15.40 15.12
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> OS	208.3	68.0	181–185/12	15.40 15.74
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> OS	222.4	83.7	211–215/12	14.42 14.14
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> OS	222.4	76.2	199–202/12	14.42 14.67
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> OS	236.4	72.4	214–218/11	13.57 13.16

*3-Methyl-4-isopropylmercapto-zimtsäure*: Die Lösung von 1 g *Malonsäure* und 1.9 g *3-Methyl-4-isopropylmercapto-benzaldehyd* in 10 ccm Pyridin wurde mit 1 ccm Piperidin, 1.5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem die lebhaftige CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet war, wurde noch 10 Min. erhitzt und in überschüssige verd. Salzsäure eingerührt, wobei sich die Säure in nahezu quantitativer Ausbeute abschied. Nach Umkristallisation aus Äthanol wurden gelbliche Nadeln, Schmp. 164–165°, erhalten. Ausb. 2.0 g (84.7% d. Th.).

$C_{13}H_{16}O_2S$  (236.3) Ber. S 13.57 Gef. S 13.03

*3-Methyl-4-n-propylmercapto-benzaldehyd-thiosemicarbazon*: Die Lösung von  $\frac{1}{100}$  Mol *3-Methyl-4-alkylmercapto-benzaldehyd* in der 20fachen Menge Äthanol wurde mit einer Lösung von 0.9 g *Thiosemicarbazid* in der 10fachen Menge Wasser  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Nach Abkühlen kristallisierte das Thiosemicarbazon aus. Es wurde nach Absaugen aus Äthanol umkristallisiert.

Tab. 5. Thiosemicarbazone der Aldehyde von Tab. 4

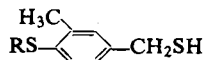
Alkyl-rest (R)	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Schmp. °C	S-Analysen ber. gef.
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	267.4	140	23.99 23.69
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	267.4	135	23.99 23.28
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	281.5	129	22.79 22.46
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	281.5	125	22.79 22.66
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	295.5	149	21.71 21.99
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	295.5	154	21.71 21.60
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	309.5	150	20.72 20.56

*3-Methyl-4-n-propylmercapto-benzylmercaptan*: Die äthanol. Lösung von 7.4 g *Kaliumhydrogensulfid* wurde langsam unter Kühlung mit 21.4 g *3-Methyl-4-n-propylmercapto-benzylchlorid* vereinigt, worauf 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurde. Nach Zusatz von Wasser

wurde mit Benzol ausgeschüttelt. Bei Destillation i. Vak. wurde eine übelriechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>10</sub> 170–173° erhalten (Ausb. 18.7 g = 88.2% d. Th.), die an der Luft sehr rasch in eine dunkle, schmierige Masse übergang.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub> (212.4) Ber. S 30.19 Gef. S 30.64

Tab. 6. 3-Methyl-4-alkyl-benzylmercaptane



Alkylrest (R)	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Sdp.°C/Torr	Ausb. in % d. Th.	S-Analysen ber. gef.
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub>	212.4	183–187/15	83.2	30.19 30.44
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> S <sub>2</sub>	226.4	182–184/10	80.4	28.33 28.51
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> S <sub>2</sub>	226.4	178–182/10	73.1	28.33 28.76
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> S <sub>2</sub>	240.4	198–202/11	70.7	26.67 26.80
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> S <sub>2</sub>	240.4	159–162/1	65.4	26.67 26.39
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> S <sub>2</sub>	254.5	170–175/1	63.8	25.20 25.40

Tab. 7. [3-Methyl-4-alkylmercapto-benzyl]-alkyl-thioäther.  $\frac{1}{10}$  Mol 3-Methyl-4-alkylmercapto-benzylmercaptan wurde unter Kühlung in der berechneten Menge Natronlauge gelöst. Danach wurde langsam  $\frac{1}{10}$  Mol Alkylbromid zu der Lösung gegeben und das Gemisch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen schied sich der Thioäther als Öl ab. Es wurde abgetrennt, mit wäßriger Kochsalzlösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Vakuumdestillation wurden gelbliche Öle von unangenehmem Geruch erhalten

Alkylrest (R)	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Ausb. in % d. Th.	Sdp.°C/Torr	S-Analysen ber. gef.
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> S <sub>2</sub>	254.5	84.4	177–182/11	25.19 25.07
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> S <sub>2</sub>	254.5	87.9	171–173/11	25.19 25.34
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> S <sub>2</sub>	268.5	92.7	185–188/1	23.88 23.65
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> S <sub>2</sub>	268.5	78.2	197–202/10	23.88 24.07
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> S <sub>2</sub>	282.6	83.0	217–220/1	22.69 22.84
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> S <sub>2</sub>	282.6	75.4	209–212/1	22.69 22.91
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> S <sub>2</sub>	296.6	73.6	220–225/1	21.62 21.35

3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-isopropylmercapto-dibenzyldisulfid: 4.2 g 3-Methyl-4-isopropylmercapto-benzylmercaptan wurden mehrere Tage an der Luft stehengelassen. Danach wurde abgesaugt und der schwarze Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 90°, Ausb. 3.3 g (77% d. Th.).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>S<sub>4</sub> (422.7) Ber. S 30.34 Gef. S 30.51